

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-319347

(43)Date of publication of application : 03.12.1996

(51)Int.Cl.

C08G 63/85

(21)Application number : 07-152266

(71)Applicant : KANEBO LTD

(22)Date of filing : 25.05.1995

(72)Inventor : ITOU YUMI

HAYASHI YOSHIHIRO

KAWAMOTO HITOSHI

NAITO HIROSHI

(54) THERMOPLASTIC POLYESTER RESIN AND MOLDED PRODUCT PRODUCED FROM THE SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a thermoplastic polyester resin low in crystallinity and giving molded products excellent transparency and suitable as beverage bottles, etc., at a low cost by polymerizing monomers in the presence of a pentavalent antimony compound as a catalyst.

CONSTITUTION: Monomers are polymerized in the presence of a pentavalent antimony compound (e.g. antimony pentoxide, trimethylantimony oxide). The monomers for the objective resin comprise a dicarboxylic acid or its derivative and an alkylene glycol. The dicarboxylic acid is preferably terephthalic acid, and the alkylene glycol is preferably ethylene glycol. The pentavalent antimony compound is preferably added in an amount of 0.01-0.1% (as antimony atom) based on the finally obtained polyester polymer.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 ( J P )

(12) 公開特許公報 ( A )

(11) 特許出願公開番号

特開平 8 - 3 1 9 3 4 7

(43) 公開日 平成 8 年 ( 1 9 9 6 ) 1 2 月 3 日

(51) Int. Cl.  
C08G 63/85

識別記号  
NMU

庁内整理番号

F I  
C08G 63/85

NMU

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平 7 - 1 5 2 2 6 6

(22) 出願日 平成 7 年 ( 1 9 9 5 ) 5 月 2 5 日

(71) 出願人 0 0 0 0 0 9 5 2

鐘紡株式会社

東京都墨田区墨田五丁目 1 7 番 4 号

(72) 発明者 伊藤 由実

山口県防府市鐘紡町 4 - 1

(72) 発明者 林 義博

山口県佐波郡徳地町大字伊賀地 2 4 0 3

(72) 発明者 川本 均

山口県防府市鐘紡町 4 - 1

(72) 発明者 内藤 寛

山口県山口市大字吉敷 2 2 6 5 - 5

(54) 【発明の名称】 熱可塑性ポリエステル樹脂およびこれから成形される成形品

(57) 【要約】

【目的】 アンチモン化合物を触媒として、透明性の高い成形品を得ることができる結晶性の低い、熱可塑性ポリエステル樹脂得る方法並びにその透明性の高い成形品を得る方法を提供する。

【構成】 熱可塑性ポリエステル樹脂を製造するに際し、重合触媒として 3 価のアンチモン化合物の代わりに 5 価のアンチモン化合物を用いる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 5 価のアンチモン化合物を用いて重合したことを特徴とする熱可塑性ポリエステル樹脂。

【請求項 2】 5 価のアンチモン化合物を用いて重合したことを特徴とする熱可塑性ポリエステル樹脂から成形される成形品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【 0 0 0 1 】

【産業上の利用分野】本発明は、熱可塑性ポリエステル樹脂及びこれから成形される飲料用ボトル、シート、フィルム等の成形品に関する。さらに詳しくは、アンチモン化合物を触媒として重縮合され、かつ結晶性が低い可塑性ポリエステル樹脂及びこれから成形される飲料用ボトル、トレー、フィルム等の成形品に関するものである。

## 【 0 0 0 2 】

【従来の技術】ポリエチレンテレフタレートに代表されるポリエステルは、その優れた機械的性質、化学的性質、透明性から、繊維、フィルム等に広く利用されている。特に最近では飲料用ボトルや食品容器等への利用が急速に広まっている。

【 0 0 0 3 】一般にボトル等の中空容器は、熱可塑性ポリエステル樹脂を射出成型機等の成型機に供給して中空成形体用プリフォームを成型し、このプリフォームを加熱してブロー成形することにより製造される。トレー等の容器は、熱可塑性ポリエステル樹脂を押出し機に供給して、Tダイより押出ることによりシートを作製し、このシートを熱成形することにより製造される。また、このシートを 1 軸或は 2 軸延伸することによりフィルムが製造される。

【 0 0 0 4 】これらの容器、フィルムを製造する際の問題点としては、熱可塑性ポリエステル樹脂を熔融、成形後、急冷する際、あるいはこうして得られた成形品を再加熱する際に、樹脂の結晶化が起り、透明性が損なわれることである。

【 0 0 0 5 】三酸化二アンチモンに代表される 3 価のアンチモン化合物は、価格が安いことからポリエステルの重合触媒として広く用いられている。しかしながら、これを触媒としてポリエステルの製造すると、ポリマー中に還元アンチモン金属が析出し、その影響で結晶性が高くなる。結晶性が高くなる具体的現象としては、示差走査熱量計 (DSC) による測定で、昇温結晶化温度 ( $T_c$ ) が低く、降温結晶化温度 ( $T_c'$ ) が高くなることが挙げられる。このため、このポリエステルの熔融、成形後、急冷する際、あるいはこうして得られた成形品を再加熱する際に、樹脂の結晶化が起り易くなる。このため、肉厚の中空成形体用プリフォームを成型し、さらにこのプリフォームを加熱してブロー成形する工程が必要なボトル成形においては、白化し易く、透明性の高いボトルが得にくいことから、アンチモン化合物を触媒と

したポリエステルは殆ど使用されていないのが現状である。

【 0 0 0 6 】これらの問題点を解決する手段として、例えば、特開昭 5 8 - 4 7 0 2 3 号公報のようにゲルマニウム化合物と 3 価のアンチモン化合物を併用したり、特公平 4 - 5 7 6 9 2 号公報のようにマグネシウム化合物を添加するなどして透明性を向上させる方法が提案されている。しかしながら、高価なゲルマニウム化合物との併用では、コストアップとなり、またマグネシウム化合物の添加では、結晶性低下の効果が小さいばかりか、重合中にポリマーの分解が進むために、味や臭いの原因となるアセトアルデヒドが増加するなどするため、これらの方法で製造された樹脂は、飲料ボトル等の食品容器やトレー、フィルム用として十分ではない。

## 【 0 0 0 7 】

【発明が解決しようとする課題】我々は、アンチモン化合物を触媒として、結晶性が低く、透明性の高い成形品を得ることができる熱可塑性ポリエステル樹脂及びこれから成形される飲料用ボトル、トレー、フィルム等の成形品について鋭意研究を重ねた結果、ボトル等の成形用として使用されるポリエステルの重合触媒として一般的に用いられている三酸化二アンチモン、酢酸アンチモン等の 3 価のアンチモン化合物の代わりに 5 価のアンチモン化合物を用いた熱可塑性ポリエステルの結晶性が低いこと、そして、これを成形した成形品は透明性の高いことを見出し、本発明に到達した。

## 【 0 0 0 8 】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、5 価のアンチモン化合物を用いて重合したことを特徴とする熱可塑性ポリエステル樹脂及び、これから成形される成形品に関するものである。

【 0 0 0 9 】本発明において製造されるポリエステルは、ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体とアルキレングリコールとの重縮合反応により製造される。「ジカルボン酸」としては、テレフタル酸、イソフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、2, 7-ナフタレンジカルボン酸、1, 5-ナフタレンジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルジカルボン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸等が挙げられ、特にテレフタル酸が好ましい。また、「アルキレングリコール」としては、エチレングリコール、ブタンジオール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、2, 2-ビス (4-β-ヒドロキシエトキシフェニル) プロパン、ビス (4-β-ヒドロキシエトキシフェニル) スルホン等が挙げられ、特にエチレングリコールが好ましい。

【 0 0 1 0 】重縮合触媒として用いる 5 価のアンチモン化合物としては、例えば五酸化二アンチモン、トリメチルアンチモンオキシド、トリエチルアンチモンオキシ

ド、トリフェニルアンチモンオキシド、ビスヒドロキシエトキシトリフェニルアンチモン等が挙げられる。これらの化合物に含まれるアンチモン原子の酸化数は 5 であり、三酸化二アンチモン等の一般的に用いられている 3 価のアンチモン化合物の酸化数 3 に比べて、還元されにくいいため、ポリエステル重合触媒として用いた場合、ポリマー中に結晶性を高める原因となる還元アンチモンが析出しにくい。このため、結晶性が低いポリエステルとなると考えられる。

【0011】本発明におけるアンチモン化合物の添加量は（最終的に得られるポリエステルポリマーに対し、アンチモン原子として）、0.01～0.10%が好ましい。

【0012】さらに、本発明では、リン化合物のような公知の安定剤と共存させてもよい。また酸化チタンなどの顔料や帯電防止剤と併用しても構わない。

【0013】本発明の熱可塑性ポリエステル樹脂を成形して、ボトル、トレー、フィルム等の成形品を製造する方法としては、公知の方法を用いることができる。例えば、ボトルの場合、本発明の熱可塑性ポリエステル樹脂を射出成型機等の成型機に供給して中空成形用ブリフォームを成型し、このブリフォームを加熱してブロー成形する方法が用いられる。またトレー等の容器は、本発明の熱可塑性ポリエステル樹脂を押出し機に供給して、Tダイより押出すことによりシートを作製し、このシートを熱成形する方法で製造される。さらにこのシートを 1 軸或は 2 軸延伸することによりフィルムが製造される。

【0014】

【発明の効果】本発明の熱可塑性ポリエステル樹脂は、ゲルマニウム化合物より安価なアンチモン化合物を用いた、結晶性の低い熱可塑性ポリエステル樹脂である。そしてこの樹脂から成形される成形品は、安価で且つ透明性に優れ、飲用ボトル等として好適である。

【0015】

【実施例】以下、実施例にて本発明を詳述するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

【0016】本発明で使用した種々の測定法を以下に示す。

i 樹脂極限粘度

フェノールと 1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンが 6:4 (重量比) の混合溶媒中で 20℃で測定した値である。

ii 結晶性評価

試料約 10mg を DSC (パーキンエルマー社製 DSC-7) 内において、300℃で 5 分間熔融した後、300℃/分で 0℃まで急冷後、10℃/分で昇温したときに得られた結晶化の発熱ピークの温度を昇温結晶化温度 (Tc) とした。そして、300℃まで昇温後、5 分間

熔融し、10℃/分で降温したときに得られた結晶化の発熱ピークの温度を降温結晶化温度 (Tc') とした。一般に昇温結晶化温度が高く、降温結晶化温度が低いものほど結晶性が低く、透明性の良好な成形品を与えやすいと判定することができる。

【0017】実施例 1

ビス (β-ヒドロキシエチル) テレフタレート 254 重量部、テレフタル酸 83 重量部を精溜塔を有する重合缶に投入後、微量の窒素を流しながら 250℃まで攪拌しながら加熱した。この間、エチレングリコールを還流させ、水だけを系外に溜出させた。溜出した水の量より計算して、エステル交換率が 80%に達したところで、五酸化二アンチモン 0.086 重量部およびトリメチルリン酸の 5 重量%エチレングリコール溶液 1.3 重量部を投入した。次いで、加熱、攪拌を続けながら徐々に減圧し、約 1 時間かけて、缶内を 5 torr 以下の高真空とした。この間、温度は 285℃まで上昇させた。この状態で所定の攪拌トルク (ポリマーの極限粘度 0.6 付近になるトルク) に達するまで重合を続けた。その後、常圧に戻し、内容物をガット状に押し出し、水で冷却後、カッターを用いてベレット状のポリマーを得た。このポリマーの極限粘度は 0.66 (dl/g)、昇温結晶化温度 Tc は 148.5℃、降温結晶化温度 Tc' は 178.7℃であった。このポリマーを 150℃で 10 時間乾燥したのち、射出成型機 (M-100 型、(株) 名機製作所製) に供給して中空成形用バリソンを成形し、さらにこの中空成形用バリソンをブロー成型機 (サン精密 (株) 製) に供給し、ボトル (内容積: 1.5 リットル) を成形した。こうして得られたボトルの外観は透明で良好なものであった。

【0018】比較例 1

重合触媒として、五酸化二アンチモン 0.086 重量部の代わりに三酸化二アンチモンの 2 重量%エチレングリコール溶液 3.9 重量部を投入したこと以外は、実施例 1 と同様にしてポリマーを重合した。得られたポリマーの極限粘度、結晶化温度を表 1 に示す。そしてこのポリマーから実施例 1 と同様にしてボトルを成形した。このボトルの外観は白化しており、不良であった。

【0019】実施例 2

重合触媒として、五酸化二アンチモン 0.086 重量部の代わりにトリフェニルアンチモンオキシドの 2 重量%エチレングリコール溶液 9.8 重量部を投入したこと以外は、実施例 1 と同様にしてポリマーを重合した。得られたポリマーの極限粘度、結晶化温度を表 1 に示す。そしてこのポリマーから実施例 1 と同様にしてボトルを成形した。このボトルの外観は透明で良好なものであった。

【0020】

【表 1】

テスト No.	極限粘度 (dl/g)	昇温結晶化温度 T <sub>c</sub> (°C)	降温結晶化温度 T <sub>c</sub> ' (°C)	ボトル 外 観
実施例 1	0. 6 6	1 4 8. 5	1 7 8. 7	良 好
比較例 1	0. 6 2	1 4 2. 8	2 0 3. 6	不 良
実施例 2	0. 6 6	1 4 5. 7	1 7 2. 8	良 好